

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058972

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl.

C07C 67/31  
C07C 69/54

(21)Application number : 11-232299

(71)Applicant : NIPPON KASEI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1999

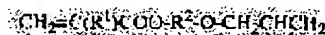
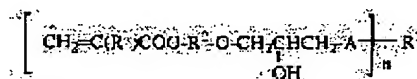
(72)Inventor : KINUGASA KAZUNARI  
IGARI TAKANORI  
KAMEYAMA AKINORI

## (54) (METH)ACRYLATE DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound obtained from a glycidylalkyl (meth) acrylate having a specific structure, excellent in adhesion to a substrate, and having flexibility and also low viscosity.

SOLUTION: This new compound is represented by formula I (R<sub>1</sub> is H or methyl; R<sub>2</sub> is a 4-10C alkylene; A is OOC, O or the like; R<sub>3</sub> is a residual group after an active hydrogen-containing functional group is eliminated from a compound having the active hydrogen-containing functional group; n is 1 to 4). The compound of formula I is obtained by reacting a compound of formula II (e.g. 4-hydroxybutyl acrylate glycidyl ether or the like) with a compound of the formula X<sub>n</sub>-R<sub>3</sub> (X is carboxy, OH or the like), e.g. phthalic acid or the like. The above reaction is preferably carried out at 100-150° C for 2-5 h in an inert solvent (e.g. toluene) in the presence of a catalyst (e.g. triethylamine).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-58972  
(P2001-58972A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 7 C 67/31             |      | C 0 7 C 67/31 | 4 H 0 0 6   |
| 69/54                     |      | 69/54         | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

|           |                        |          |  |
|-----------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-232299           | (71) 出願人 | 000230652<br>日本化成株式会社<br>福島県いわき市小名浜字高山34番地 |
| (22) 出願日  | 平成11年8月19日 (1999.8.19) | (72) 発明者 | 衣笠 一成<br>福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本<br>化成株式会社内   |
|           |                        | (72) 発明者 | 猪狩 孝則<br>福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本<br>化成株式会社内   |
|           |                        | (74) 代理人 | 100097928<br>弁理士 岡田 数彦                     |

最終頁に続く

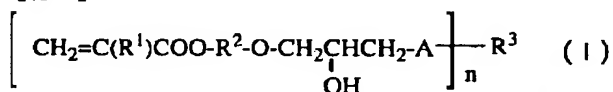
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート誘導体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材密着性に優れ、可撓性を有し、しかも、低粘度である、新規な(メタ)アクリレート誘導体を提供する。

【解決手段】 次の一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体。

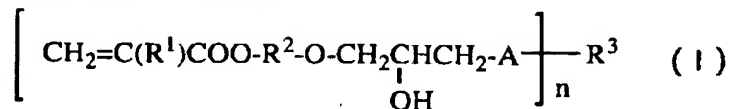
【化1】



(一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数4~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基、Aは、-OOC-、-O-、-S-、-N(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-R<sup>2</sup>-OOC-(R<sup>1</sup>)C=CH<sub>2</sub>)、-N(R<sup>4</sup>)-、-N(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-R<sup>2</sup>-OOC-(R<sup>1</sup>)C=CH<sub>2</sub>)OC-、-N(R<sup>4</sup>)OC-の群から選ばれる2価の連結基、R<sup>3</sup>は活性水素含有官能基を有する化合物の活性水素含有官能基を除く残基、nは1~4の整数を表し、そして、前記のR<sup>4</sup>は上記の残基と同一の基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の一般式 (I) で表されることを特徴



(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数 4 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $\text{A}$  は、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{OC}-$  の群から選ばれる 2 個の連結基、 $\text{R}^3$  は活性水素含有官能基を有する化合物の活性水素含有官能

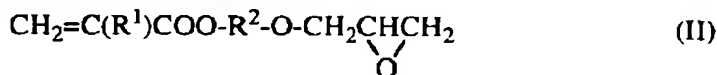
とする (メタ) アクリレート誘導体。

【化 1】

基を除く残基、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を表し、そして、前記の  $\text{R}^4$  は上記の残基と同一の基を表す。)

【請求項 2】 次の一般式 (II) で表されるグリシジルアルキル (メタ) アクリレートと次の一般式 (III) で表される活性水素含有官能基を有する化合物との反応物であることを特徴とする (メタ) アクリレート誘導体。

【化 2】



(一般式 (II) 及び (III) 中の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  及び  $n$  の意義は一般式 (I) におけるのと同義であり、 $\text{X}$  は、カルボキシル基、水酸基、チオール基、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、アミド基の群から選ばれる活性水素含有官能基。)

【請求項 3】 請求項 2 に記載の一般式 (II) で表されるグリシジルアルキル (メタ) アクリレートと一般式 (III) で表される活性水素含有官能基を有する化合物とを反応させることを特徴とする (メタ) アクリレート誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

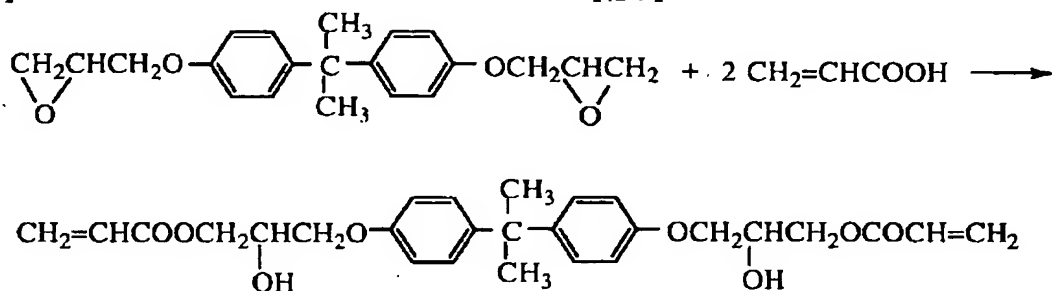
【発明の属する技術分野】 本発明は (メタ) アクリレート誘導体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、各種の (メタ) アクリレート誘導体は、主としてインキ及び塗料を初めとするコーティング剤や接着剤などに利用されている。斯かる (メタ) アクリレート誘導体の代表例としては、以下に示すビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアクリル酸との反応によって得られるエポキシアクリレート (アクリル変性エポキシ樹脂) が挙げられる。

【0003】

【化 3】



【0004】 ところで、上記のエポキシアクリレートは、紫外線硬化塗料 (UV 塗料) として各種の用途に供されており、基材に対して優れた密着性が有するものの、その塗膜が硬過ぎて可撓性の点で問題があり、しかも、粘度も十分に低いとは言えずに作業性の点で問題がある。

【0005】

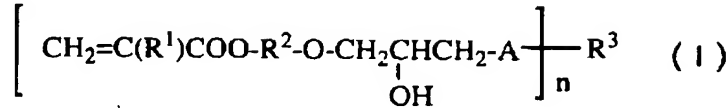
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、基材密着性に優

れ、可撓性を有し、しかも、低粘度である、新規な (メタ) アクリレート誘導体およびその製造方法を提供することにある。

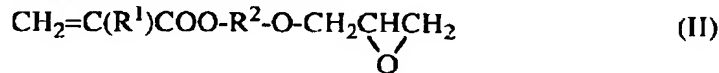
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、特定構造のグリシジルアルキル (メタ) アクリレートから得られる (メタ) アクリレート誘導体により、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明の完成に至った。

【0007】すなわち、本発明の第1の要旨は、次の一般式(1)で表されることを特徴とする(メタ)アクリレート誘導体に存する。



(一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数4~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $\text{A}$ は、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{OC}-$ の群から選ばれる2価の連結基、 $\text{R}^3$ は活性水素含有官能基を有する化合物の活性水素含有官能基を除く残基、 $n$ は1~4の整数を表し、そして、前記



(一般式(II)及び(III)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $n$ の意義は一般式(1)におけるのと同義であり、 $\text{X}$ は、カルボキシル基、水酸基、チオール基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、アミド基の群から選ばれる活性水素含有官能基。)

【0011】そして、本発明の第3の要旨は、上記の一般式(II)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートと一般式(III)で表される活性水素含有官能基を有する化合物とを反応させることを特徴とする(メタ)アクリレート誘導体の製造方法に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(メタ)アクリレート誘導体は、前記一般式(1)で表されるが、その最大の構造的特徴は、 $\text{R}^2$ 、すなわち、炭素数4~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基にある。斯かる特定の炭素数のアルキレン基を有することにより、本発明の(メタ)アクリレート誘導体は、従来公知の(メタ)アクリレート誘導体の優れた基材密着性を損なわず、可撓性を有し且つ低粘度である優れた特性を発揮する。

【0013】本発明の(メタ)アクリレート誘導体は、前記の一般式(II)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートと一般式(III)で表される活性水素含有基を有する化合物との反応物として規定することも出来る。そして、前記の一般式(II)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートは、炭素数4~10の両末端ジオールと(メタ)アクリ酸とから誘導されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにエピクロロヒ

【0008】

【化4】

の $\text{R}^4$ は上記の残基と同一の基を表す。)

【0009】本発明の第2の要旨は、次の一般式(II)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートと次の一般式(III)で表される活性水素含有官能基を有する化合物との反応物であることを特徴とする(メタ)アクリレート誘導体に存する。

【0010】

【化5】

ドリンを反応させて得られる化合物である。

【0014】従って、一般式(1)中の $\text{R}^2$ (炭素数4~10のアルキレン基)の具体例について、説明の便宜上、一般式(II)で表される原料のグリシジルアルキル(メタ)アクリレートで示せば、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジリエーテル、5-ヒドロキシペンチルアクリレートグリシジリエーテル、6-ヒドロキシヘキシルアクリレートグリシジリエーテル、7-ヒドロキシヘプチルアクリレートグリシジリエーテル、8-ヒドロキシオクチルアクリレートグリシジリエーテル、9-ヒドロキシノニルアクリレートグリシジリエーテル、10-ヒドロキシデシルアクリレートグリシジリエーテル、および、これらの対応メタアクリレートが等が挙げられる。一般式(1)中の好ましい $\text{R}^2$ は、炭素数4~6のアルキレン基である。

【0015】一般式(1)中の $\text{A}$ は、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^2-\text{OOC}-\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{OC}-$ の群から選ばれる2価の連結基を表し、 $\text{R}^3$ は活性水素含有官能基を有する化合物の活性水素含有官能基を除く残基(例えば、脂肪族飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基など)を表し、 $n$ は1~4の整数を表す。そして、前記の $\text{R}^4$ は上記の残基と同一の基を表す。

【0016】そこで、一般式(1)中の $\text{A}$ (及び上記の $\text{R}^4$ )、 $\text{R}^3$ 、 $n$ の具体例について、一般式(III)で表される原料の活性水素含有官能基を有する化合物によ

り、上記の連結基A毎に示せば、次の通りである。

【0017】 $\text{<-OOC-:カルボン酸>カルボン酸}$ としては、例えば、オレイン酸、オクチル酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、水添ダイマー酸、トリメリット酸、アジピン酸、テレフタル酸、ダイマー酸、イソフタル酸、4, 4'-ベンズアニリドジカルボン酸、4, 4'-フェニルベンゾエートジカルボン酸、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、3-カルボキシアジピン酸などが挙げられる。

【0018】 $\text{<-O-:アルコール>アルコール}$ としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメチロール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ベンゼン-1, 4-ジメチロール、ビスフェノールA、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール、ビスフェノールF、ビスフェノールFポリエトキシジオール、ビスフェノールFポリプロポキシジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンポリエトキシポリオール、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリオール、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラオール、ジトリメチロールプロパンテトラオール、ジトリメチロールプロパンポリエトキシポリオール、ジトリメチロールプロパンポリプロポキシテトラオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0019】 $\text{<-S-:チオール>チオール}$ としては、例えば、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、4, 4'-プロピリレンジチオール、1, 4-シクロヘキサンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、2, 2'-ジメルカプトジエチルエーテル、1, 2-ジメルカプトプロパン、トリス(メルカプトフェニル)メタン、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールヘキサチオグリコレート、ポリサルファイド等が挙げられる。

【0020】 $\text{<-N(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-O-R-2-OOC-(R}^1\text{)C=CH}_2\text{):第1級アミン>第1級アミン}$ としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスペンタミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1, 3, 6-トリスアミノメチルヘキサン、ポリメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0021】 $\text{<-N(R}^4\text{)-:第2級アミン>第2級ア}$

ミンとしては、例えば、ピペリジン等が挙げられる。

【0022】 $\text{<-N(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-O-R-2-OOC-(R}^1\text{)C=CH}_2\text{)OC-:第1級アミンのアミド>第1級アミンのアミド}$ としては、例えば、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベフェニン酸アミド、4-スルホンアミド-N-フェニルベンズアミド、4-スルホンアミド-N-フェニル-4'-クロロベンズアミド、4-アミノ-N-フェニルベンズアミド、ダイマー酸由来ポリアミド等が挙げられる。

【0023】 $\text{<-N(R}^4\text{)OC-:第2級アミンのアミド>第2級アミンのアミド}$ としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、m-キシリデンビスステアリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。

【0024】本発明の(メタ)アクリレート誘導体は、前記の一般式(II)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートと前記一般式(III)で表される活性水素含有官能基を有する化合物とを反応させることにより製造される。この際、グリシジルアルキル(メタ)アクリレートと活性水素含有官能基を有する化合物との使用割合は、前者のエポキシ基と後者の活性水素(1分子当たり1~4の任意の整数)との関係において略当量となるモル比とされる。また、反応は、通常、トルエン等の不活性溶媒の存在下に100~150℃の条件下に2~5時間行われる。この際、反応触媒としては、前記一般式(III)で表される活性水素含有官能基を有する化合物の種類に応じて公知の各種の触媒が使用される。

【0025】本発明の(メタ)アクリレート誘導体は、単独で又はその他のUV硬化性単量体との組成物として、主としてインキ及び塗料を初めとするコーティング剤や接着剤などに利用される。上記のその他のUV硬化性単量体として、例えば、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサライド変性(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルフォリン、イソボニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸モノドロキシエチル(メタ)アクリレート、アクリル酸ダイマー、ビスフェノールAエチレンオキサライド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFエチレンオキサライド変性ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオ

キサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、本発明のメタ）アクリレート誘導体の効果を損なわない範囲の量で使用される。

#### 【0026】

##### 【実施例】実施例1

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1リットルの4つ口フラスコに、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル400g（2モル）、フタル酸166g（1モル）、トリエチルアミン（触媒）1g、p-メトキシフェノール（重合禁止剤）300mgを採取した。そして、攪拌条件下に100℃で約10時間反応してエポキシアクリレート（A）を得た。

#### 【0027】比較例1

実施例1と同様のフラスコに、アクリル酸144g（2モル）、ジグリシジルフタレート278g（1モル）、トリエチルアミン（触媒）1g、p-メトキシフェノール（重合禁止剤）200mgを採取した。そして、攪拌条件下に100℃で約10時間反応してエポキシアクリレート（B）を得た。

ル（重合禁止剤）200mgを採取した。そして、攪拌条件下に100℃で約10時間反応してエポキシアクリレート（B）を得た。

【0028】上記の各エポキシアクリレート（A）及び（B）について次の各試験を行った。後述の表1に結果を示す。

#### 【0029】（1）エポキシアクリレートの粘度：

B型粘度計（東京計器社製「BH型」）を使用し、25℃で測定した。

#### 【0030】（2）屈曲性試験（JIS K5400に準拠）：

エポキシアクリレート100重量部に光重合開始剤（チバガイギー社製「イルガキュア184」）3重量部を配合し、硬質ガラス板の上にアプリケーションで200μmの厚さに塗布した後、速度1m/分のコンペアー上に載置し、表面タックがなくなるまで15cmの距離から高圧水銀灯（80W/cm）を照射して試験フィルムを作成し、当該試験フィルムの屈曲性を試験する。

#### 【0031】

##### 【表1】

|                       | 25℃粘度 | 屈曲性         |
|-----------------------|-------|-------------|
| 実施例1<br>エポキシアクリレート（A） | 3000P | 200mm       |
| 比較例1<br>エポキシアクリレート（B） | 常温固体  | 折り割れにより測定不能 |

#### 【0032】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、基材密着性に優れ、可撓性を有し、しかも、低粘度である、新規な（メタ）アクリレート誘導体およびその製造方法が提

供され、本発明の（メタ）アクリレート誘導体は、インキ及び塗料を初めとするコーティング剤や接着剤の分野に寄与するところが大である。

フロントページの続き

(72)発明者 亀山 昭憲  
福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本  
化成株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB99 AC43 AC48  
AC53 AC63 BA94 BB12 BC10  
BC19 BC31